

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-169855

(43)Date of publication of application : 02.07.1996

(51)Int.Cl.

C07C 31/125

C07C 29/149

C07C 31/02

(21)Application number : 06-334158

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 16.12.1994

(72)Inventor : MATSUDA MORIO
FUKUOKA NORIAKI
HORIO MASAMITSU

(54) PRODUCTION OF HIGHER ALCOHOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a higher alcohol with suppressed byproduct formation without shortening catalyst life by hydrogenating an oil-and-fat or fatty acid ester in the presence of a hydrogenation catalyst and a specified amount of a basic substance.

CONSTITUTION: An oil-and-fat (e.g. coconut oil) or fatty acid ester (e.g. coconut oil fatty acid methyl ester) is hydrogenated in the presence of a hydrogenation catalyst (e.g. a copper-chromium oxide) and 0.1-1000ppm, based on the oil-and-fat or fatty acid ester, of a basic substance (e.g. a methanol solution of sodium hydroxide) to obtain the objective higher alcohol. This method needs no pretreatment such as distillation, and the hydrogenation can preferably be continued for a long time without shortening catalyst life, with suppressed formation of byproducts such as dialkyl ethers, alkyl methyl ethers or hydrocarbons.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-169855

(43)公開日 平成8年(1996)7月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C	31/125	9155-4H		
	29/149	9155-4H		
	31/02	9155-4H		

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-334158	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成6年(1994)12月16日	(72)発明者	松田 守生 和歌山県海草郡野上町小畑834の59
		(72)発明者	福岡 紀明 和歌山市園部1015-8
		(72)発明者	堀尾 政光 和歌山市弘西674-60
		(74)代理人	弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 高級アルコールの製造方法

(57)【要約】

【構成】油脂又は脂肪酸エステルを水素化触媒存在下に水素添加し、対応する高級アルコールを製造する方法において、塩基性物質を油脂又は脂肪酸エステルに対し、0.1～1000ppm添加することを特徴とする高級アルコールの製造方法。

【効果】本発明によれば、蒸留等の前処理を行うことなく、油脂又は脂肪酸エステルの水素添加反応において触媒寿命の低下を起さず、かつジアルキルエーテル、アルキルメチルエーテル、ハイドロカーボン等の副生を抑え、当該油脂又は脂肪酸エステルの水素添加反応を好適に長期間継続させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油脂又は脂肪酸エステルを水素化触媒存在下に水素添加し、対応する高級アルコールを製造する方法において、塩基性物質を油脂又は脂肪酸エステルに対し、0.1～1000ppm添加することを特徴とする高級アルコールの製造方法。

【請求項2】 油脂がヤシ油、パーム油、パーム核油、大豆油、ナタネ油、牛脂、豚脂、魚油、又はこれらの硬化油であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 脂肪酸エステルがヤシ油、パーム油、パーム核油、大豆油、ナタネ油、牛脂、豚脂、又は魚油を炭素数1～18のアルコールでエステル交換したもの、あるいはヤシ油、パーム油、パーム核油、大豆油、ナタネ油、牛脂、豚脂、又は魚油から得られるカルボン酸を炭素数1～18のアルコールでエステル化したものであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 塩基性物質が、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、重炭酸塩、又は炭酸塩、炭素数1～18の炭化水素基を有するアルコラート、炭素数1～18の炭化水素基を有するアミン、又はアンモニアであることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の製造方法。

【請求項5】 水素化触媒が銅系触媒であることを特徴とする請求項1～4いずれか記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高級アルコールの製造方法に関し、さらに詳しくは油脂又は脂肪酸エステルを水素添加して、高級アルコールを工業的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、高級アルコールを製造する方法としては、例えば油脂または脂肪酸エステルを水素化触媒の存在下に高温、高压下で水素添加する方法が知られている。この製造方法においては、水素添加反応で原料油脂に由来する微量の硫黄化合物、ハロゲン化物、遊離脂肪酸等により触媒が被毒されて得られた高級アルコールの一部が脱水し、ジアルキルエーテル、アルキルメチルエーテル、ハイドロカーボンが多量に副生するとともに、触媒の寿命が低下し、触媒を何度も回収使用できないという問題があった。これを回避するために原料から原料油脂由来の硫黄化合物等を蒸留等の予備操作で除去したり、原料中の硫黄成分等をトラップ除去する方法（特開平5-978号公報）等が知られているが、製品コストの上昇が避けられないという問題があった。

【0003】本発明の目的は、前記油脂又は脂肪酸エステルの水素添加反応においてジアルキルエーテル、アルキルメチルエーテル、ハイドロカーボン等の副生を抑え、かつ触媒寿命の低下を起さず、油脂又は脂肪酸エ

テルの水素添加反応を好適に長期間継続させることができる簡便な製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らが上記問題を解決するため鋭意検討の結果、特定量の塩基性物質を共存させるという簡便な方法により、意外にもエステルの加水分解を起こすことなく上記目的を達成出来ることを見出し本発明を完成した。

【0005】即ち、本発明の要旨は、(1) 油脂又は脂肪酸エステルを水素化触媒存在下に水素添加し、対応する高級アルコールを製造する方法において、塩基性物質を油脂又は脂肪酸エステルに対し、0.1～1000ppm添加することを特徴とする高級アルコールの製造方法、(2) 油脂がヤシ油、パーム油、パーム核油、大豆油、ナタネ油、牛脂、豚脂、魚油、又はこれらの硬化油であることを特徴とする前記(1)記載の製造方法、(3) 脂肪酸エステルがヤシ油、パーム油、パーム核油、大豆油、ナタネ油、牛脂、豚脂、又は魚油を炭素数1～18のアルコールでエステル交換したもの、あるいはヤシ油、パーム油、パーム核油、大豆油、ナタネ油、牛脂、豚脂、又は魚油から得られるカルボン酸を炭素数1～18のアルコールでエステル化したものであることを特徴とする前記(1)記載の製造方法、(4) 塩基性物質が、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、重炭酸塩、又は炭酸塩、炭素数1～18の炭化水素基を有するアルコラート、炭素数1～18の炭化水素基を有するアミン、又はアンモニアであることを特徴とする前記(1)～(3)いずれか記載の製造方法、(5) 水素化触媒が銅系触媒であることを特徴とする前記(1)～(4)いずれか記載の製造方法、に関する。以下、本発明について説明する。

【0006】本発明において用いられる油脂としては、ヤシ油、パーム油、パーム核油、大豆油、ナタネ油、牛脂、豚脂、及び魚油等の動植物油脂、並びにこれらの硬化油が挙げられる。ここで魚油とは特に限定されるものではなく、例えばオレジンラフイー油、イワシ油、サバ油等が挙げられる。また、硬化油は上記油脂を公知の方法で処理して得たものである。

【0007】また、本発明において用いられる脂肪酸エステルとしては、上記の油脂を公知の方法によりアルコールでエステル交換して得られるもの、又は上記の油脂から加水分解等の公知の方法により得られるカルボン酸を公知の方法によりアルコールでエステル化して得られるものが挙げられる。

【0008】このエステル交換やエステル化のために用いられるアルコールとしては、エステル化の速度、高級アルコールの生産効率の観点から、炭素数が18以下のものが用いられる。即ち、炭素数が1～18のものが好ましく、炭素数が1～4のものがさらに好ましく、炭素数1のものが特に好ましく用いられる。具体的には、メ

タノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、オクタデカノール等が挙げられる。

【0009】また、このようにして得られる脂肪酸エステルの好ましい具体例としては、ヤシ油脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル；パーム油脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル；パーム核油脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル；大豆油脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル；ナタネ油脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル；牛脂脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル；豚脂脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル；オレンジラッフィー油脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル；イワシ油脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル；サバ油脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル等が挙げられる。これら脂肪酸エステルは上記のような数種類の脂肪酸エステルの混合物でもよく、単独の成分でもよい。

【0010】当該脂肪酸エステルを単独で用いる場合は、具体的には次のような化合物が挙げられる。すなわち、カプリル酸メチルエステル、カプリン酸メチルエステル、ラウリン酸メチルエステル、ミリスチン酸メチルエステル、パルミチン酸メチルエステル、ステアリン酸メチルエステル、カプリル酸エチルエステル、カプリン酸エチルエステル、ラウリン酸エチルエステル、ミリスチン酸エチルエステル、パルミチン酸エチルエステル、ステアリン酸エチルエステル、カプリル酸プロピルエステル、カプリン酸プロピルエステル、ラウリン酸プロピルエステル、ミリスチン酸プロピルエステル、パルミチン酸プロピルエステル、ステアリン酸プロピルエステル、カプリル酸ブチルエステル、カプリン酸ブチルエステル、ラウリン酸ブチルエステル、ミリスチン酸ブチルエステル、パルミチン酸ブチルエステル、ステアリン酸ブチルエステル等である。

【0011】上述の油脂又は脂肪酸エステルは、水素化触媒を用いて水素添加されることで対応する高級アルコールに誘導される。ここで用いる水素化触媒としては特に限定されるものではなく、通常公知のものが用いられるが、好ましくは銅系の触媒、例えば銅、銅-クロマイト、銅-亜鉛、又は銅-鉄-アルミを主成分とする水素化触媒が挙げられる。また、その形態は特に限定されるものではなく、粉末状、タブレット状いずれのものであってもよい。

【0012】本発明において、油脂又は脂肪酸エステル

の水素添加の際に塩基性物質を共存させることにより所望の効果が得られる。ここで、塩基性物質としては例えばアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、又は重炭酸塩、炭素数1～18の炭化水素基を有するアルコラート、炭素数1～18の炭化水素基を有するアミン、アンモニア等が挙げられる。

【0013】アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム等が挙げられる。

【0014】アルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩としては、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等が、また、重炭酸塩としては、重炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カルシウム、重炭酸マグネシウム等が挙げられる。

【0015】炭素数1～18の炭化水素基を有するアルコラートにおいて、好ましい炭化水素基はメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、デシル、ドデシルが挙げられる。また、アルコラートの金属元素としてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属が用いられ、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムが好ましい。炭素数1～18の炭化水素基を有するアルコラートは、具体的にはナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、ナトリウムドデシラート、カリウムメチラート、カルシウムメチラートが挙げられる。

【0016】炭素数1～18の炭化水素基を有するアミンにおいて、好ましい炭化水素基はヘキシル、デシル、ドデシルが挙げられる。炭素数1～18の炭化水素基を有するアミンは、具体的にはヘキシルアミン、ドデシルアミン、モノメチルヘキシルアミン、モノメチルドデシルアミン、ジメチルドデシルアミンが挙げられる。

【0017】上記化合物のなかで、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩が好ましく、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが特に好ましい。

【0018】塩基性物質の使用量は油脂又は脂肪酸エステルに対し0.1～1000ppm、好ましくは0.5～500ppm、更に好ましくは1～200ppmである。使用量がこの範囲未満では効果が十分発揮されない傾向があり、この範囲を超えると副生成物の生成は抑制されるが触媒の活性が低下する傾向があり、その結果生産性が低下する。

【0019】当該塩基性物質の原料等への添加方法は特に限定されるものではなく、原料等へ直接添加してもよく、操作性と水素添加反応への影響を考慮して液状で添加してもよい。液状で添加する際に用いられる媒質としては、通常脂肪酸エステルのアルコール部と同一のアルコール、即ち、メチルエステルに対してはメタノール、エチルエステルに対してはエタノール、プロピルエステルに対してはプロパノール等、水、原料である油脂又は

脂肪酸エステル、又は生成物となる高級アルコールと同一の高級アルコール等が挙げられる。上記媒質に塩基性物質を溶解又は懸濁させて添加すればよい。いずれの場合も、これらを攪拌機などで十分に混合してから反応器に供給するとより好ましい。塩基性物質の媒質中での濃度は任意に選べるが、例えば水酸化ナトリウムのメタノール溶液の場合、5～10重量%の濃度が適当である。

【0020】油脂又は脂肪酸エステルの水素添加は、水素化触媒の存在下、液相懸濁床又は固定床のいずれの反応方式によっても実施可能である。液相懸濁床反応の場合、反応温度は130～350℃、好ましくは180～300℃、水素圧は10～350kg/cm²、好ましくは100～250kg/cm²、反応時間は0.5～5時間で行われる。触媒の使用量は出発原料である油脂又は脂肪酸エステルに対し0.1～60重量%、好ましくは0.5～10.0重量%の範囲である。

【0021】また、固定床反応方式を採用する場合、合目的的に成形された触媒が用いられる。反応温度は130～300℃、好ましくは160～270℃、反応圧力は0.1～300kg/cm²、好ましくは20～250kg/cm²である。ここで、反応条件に応じ液空間速度(LHSV)は任意に決定されるが、生産性あるいは反応性を考慮すると、LHSVは0.5～5(m³/m³)の範囲が好ましい。

【0022】本発明において用いられる反応器としては特に限定されるものではなく、通常公知のものが用いられるが、例えば液相懸濁床反応方式の場合は気液固懸濁床等が挙げられ、固定床反応方式の場合はトリクル反応床(気液並流固定床)等が挙げられる。

【0023】上述のようにして得た反応生成物から対応する高級アルコールを得るには、さらに触媒の汙過、蒸*

*留等の精製を行えばよい。但し、本発明においては副生物が少ないため、触媒の汉過のみでもよい。

【0024】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例等に何ら限定されるものではない。

実施例1

ヤシ油脂脂肪酸メチルエステル150gに市販の銅-クロム酸化物触媒(日揮化学製)を3.75g、10%KOHメタノール溶液をKOHとしてエステルに対し30ppm加え、500mlオートクレープ中で、水素圧250kg/cm²、反応温度275℃、水素を5L/minで流し、反応を7時間行わせた。なお、本実施例においては、液相懸濁床方式で反応を行った。

【0025】反応終了後、反応器を冷却し、オートクレープを開放して反応液を抜き出し、加圧汉過により触媒を回収し、回収した触媒を再度オートクレープに仕込み、ヤシ油脂脂肪酸メチルエステル150g及び10%KOHメタノール溶液を1回目の反応と同量のKOHとしてエステルに対し30ppm加え、1回目と同じ反応条件で反応を行った。この操作を計4回行った。触媒を汉過後の反応生成物について油脂分析及びガスクロマトグラフ分析を行った。表1に得られた結果を示す。また、反応生成物を蒸留して対応する高級アルコール、すなわちヤシアルコールを得た。なお、ヤシ油脂脂肪酸メチルエステルは、ヤシ油をメタノールでエステル交換して得たものであり、以降の実施例等においても同様のものを用いた。

【0026】

【表1】

実施例	添加塩基性物質	塩基性物質添加量(PPM)	反応回数	反応生成物の分析				
				酸化価	高級アルコール(%)	パロカーボン(%)	ジメチルエーテル(%)	トリメチルエーテル(%)
実施例1	10%KOH/メタノール	30	1回目	3.5	96.80	1.15	0.30	0.26
			4回目	3.5	97.40	0.64	0.29	0.18
実施例2	10%KOH/メタノール	5	1回目	3.8	96.42	1.28	0.42	0.28
			4回目	3.8	96.96	0.89	0.35	0.20
実施例3	10%KOH/メタノール	200	1回目	3.5	97.06	1.00	0.22	0.22
			4回目	3.7	97.42	0.58	0.20	0.20
実施例4	10%NaOH/メタノール	30	1回目	3.5	96.74	1.20	0.29	0.27
			4回目	3.5	97.16	0.85	0.29	0.20
実施例5	48%KOH水溶液	30	1回目	3.5	96.69	1.25	0.30	0.26
			4回目	3.5	97.28	0.78	0.28	0.20
実施例6	5%KOH/脂肪酸メチルエステル	30	1回目	3.5	96.39	1.40	0.44	0.27
			4回目	4.0	98.25	1.29	0.41	0.25
実施例7	5%KOH/ヤシアルコール	30	1回目	3.5	96.77	1.17	0.30	0.26
			4回目	3.5	97.50	0.68	0.28	0.20

【0027】油脂分析として、得られた生成物の酸化価※50※をJIS K0070の方法に従って測定した。酸化価

は水素添加反応の程度を示すものであり、同じ原料を用いて反応を行った場合、生成物の鹸化価がより高いというのは未反応物がより多いということを示す。なお、以下の実施例等においても鹸化価は同様に測定した。

【0028】また、ガスクロマトグラフ分析を行って生成したアルコール及び生成物中の副生物（ハイドロカーボン、ジアルキルエーテル、アルキルメチルエーテル）の含量を測定した。表中の％は分析結果のピーク面積（全ピーク面積を100％とする）である。測定条件を以下に示す。充填剤としてSE-30（島津製作所製） 10 30重量％、担体としてchromosorb WAW -DMCS（島津製作所製）、FID検出器（島津製作*

*所製）を用いた。なお、以下の実施例等においてもガスクロマトグラフ分析は同様に測定した。

【0029】実施例2及び3

10％KOHメタノール溶液をKOHとしてエステルに対し5ppm（実施例2）、200ppm（実施例3）加えた以外は実施例1と同様の操作を行った。表1に生成物の分析結果を示す。

【0030】比較例1

塩基性物質を添加しないこと以外は実施例1と同様の操作を行った。表2に生成物の分析結果を示す。

【0031】

【表2】

比較例	添加塩基性物質	塩基性物質添加量 (PPM)	反応回数	反応生成物の分析				
				鹸化価	高級アルコール (%)	ハイドロカーボン (%)	ジアルキルエーテル (%)	アルキルメチルエーテル (%)
比較例1	なし	なし	1回目	4.2	96.06	1.29	0.38	0.28
			4回目	8.6	92.41	1.24	1.48	0.87
比較例2	10%KOH/メタノール	0.05	1回目	4.0	96.03	1.30	0.35	0.27
			4回目	7.5	93.05	1.21	1.39	0.85
比較例3	10%KOH/メタノール	2000	1回目	8.5	94.01	1.08	0.20	0.21
			4回目	45.2	69.10	0.55	0.15	0.17

【0032】比較例2及び3

10％KOHメタノール溶液をKOHとしてエステルに対し0.05ppm（比較例2）、2000ppm（比較例3）加えた以外は実施例1と同様の操作を行った。表2に生成物の分析結果を示す。

【0033】実施例4～7

10％KOHメタノール溶液の代わりに、10％NaOHメタノール溶液（実施例4）、48％KOH水溶液（実施例5）、5％KOHヤシ油脂肪酸メチルエステル懸濁液（実施例6）及び5％KOHヤシアルコール懸濁液（実施例7）を30ppm加えた以外は実施例1と同様の操作を行った。表1に生成物の分析結果を示す。なお、ヤシアルコールはヤシ油脂肪酸メチルエステルの還元反応によって得られたアルコールである。

※【0034】実施例8～11

ヤシ油脂肪酸メチルエステルの代わりに、ヤシ油（実施例8）、パーム油脂肪酸メチルエステル（実施例9）、パーム核油脂肪酸メチルエステル（実施例10）、及び牛脂脂肪酸メチルエステル（実施例11）を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行った。表3に生成物の分析結果を示す。なお、ヤシ油は実施例1のものを利用した。パーム油脂肪酸メチルエステル、パーム核油脂肪酸メチルエステル、牛脂脂肪酸メチルエステルは、それぞれパーム油、パーム核油、牛脂を用いて実施例1と同様の方法で得たものである。

【0035】

【表3】

実施例	添加塩基性物質	塩基性物質添加量 (PPM)	反応回数	反応生成物の分析				
				鹸化価	高級アルコール (%)	ハイドロカーボン (%)	ジアルキルエーテル (%)	アルキルメチルエーテル (%)
実施例8	10%KOH/メタノール	30	1回目	3.6	96.91	1.25	0.29	0.00
			4回目	3.6	97.46	0.69	0.30	0.00
実施例9	10%KOH/メタノール	30	1回目	3.2	96.79	1.22	0.31	0.23
			4回目	3.3	97.33	0.68	0.32	0.22
実施例10	10%KOH/メタノール	30	1回目	3.5	96.76	1.19	0.26	0.29
			4回目	3.5	97.41	0.63	0.25	0.21
実施例11	10%KOH/メタノール	30	1回目	3.3	96.71	1.30	0.30	0.24
			4回目	3.3	97.48	0.67	0.28	0.22

【0036】表1、表2及び表3より次のことが明らか★50★になった。実施例1～11において、1回目と4回目の

生成物の鹸化価がほとんど変化していないこと、それに対して比較例1〜3においてはいずれも4回目のものが高くなっていることから、本発明の方法により触媒寿命の低下が抑えられたことが分かった。また、いずれの実施例においても、ハイドロカーボン等の副生物の生成量は1回目から4回目においては減少傾向がみられたのに対して、比較例1と2については増加傾向がみられた。このことから、本発明の方法により各種副生物の生成を抑えられたことが明らかになった。また、塩基性物質の添加量が本発明の方法の範囲を超えると副生は抑えられ

るものの、触媒寿命が著しく低下することが示された(比較例3)。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、蒸留等の前処理を行うことなく、油脂又は脂肪酸エステルの水素添加反応において触媒寿命の低下を起さず、かつジアルキルエーテル、アルキルメチルエーテル、ハイドロカーボン等の副生を抑え、当該油脂又は脂肪酸エステルの水素添加反応を好適に長期間継続させることができる。

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About the manufacture approach of higher alcohol, in more detail, this invention hydrogenates fats and oils or fatty acid ester, and relates to the approach of manufacturing higher alcohol industrially.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as an approach of manufacturing higher alcohol, the method of hydrogenating fats and oils or fatty acid ester under an elevated temperature and high voltage under existence of a hydrogenation catalyst, for example is learned. In this manufacture approach, while some higher alcohol which poisoning of the catalyst was carried out by the sulfur compound of the minute amount which originates in stock oil fat at a hydrogenation reaction, a halogenide, free fatty acid, etc., and was obtained dehydrated and the dialkyl ether, alkyl methyl ether, and a hydrocarbon carried out the byproduction so much, the life of a catalyst fell and there was a problem that the recovery activity of the catalyst could not be carried out repeatedly. Although the sulfur compound of the stock oil fat origin etc. was removed from the raw material by preliminary actuation of distillation etc. or the approach (JP, 5-978, A) of carrying out trap clearance of the sulfur component in a raw material etc. was learned in order to avoid this, there was a problem that lifting of product cost was not avoided.

[0003] The object of this invention stops byproductions, such as the dialkyl ether, alkyl methyl ether, and a hydrocarbon, in the hydrogenation reaction of said fats and oils or fatty acid ester, does not cause lowering of a catalyst life, but is to offer the simple manufacture approach that the hydrogenation reaction of fats and oils or fatty acid ester can be made to continue suitably for a long period of time.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons might solve the above-mentioned problem, wholeheartedly, without causing hydrolysis of ester also unexpectedly, as a result of examination, by the simple approach of making the alkali of the amount of specification live together, it found out that the above-mentioned object could be attained and this invention was completed.

[0005] Namely, summary of this invention (1) In the approach of hydrogenating fats and oils or fatty acid ester under hydrogenation catalyst existence, and manufacturing corresponding higher alcohol The manufacture approach of the higher alcohol characterized by adding 0.1-1000 ppm of alkalis to fats and oils or fatty acid ester, (2) Fats and oils Palm oil, palm oil, palm kernel oil, soybean oil, rapeseed oil, The manufacture approach of the aforementioned (1) publication characterized by being beef tallow, lard, fish oil, or these hardened oil, (3) Fatty acid ester Palm oil, palm oil, palm kernel oil, soybean oil, What carried out the ester interchange of rapeseed oil, beef tallow, lard, or the fish oil in the alcohol of carbon numbers 1-18, Or palm oil, palm oil, palm kernel oil, soybean oil, rapeseed oil, beef tallow, The manufacture approach of the aforementioned (1) publication characterized by esterifying the carboxylic acid obtained from lard or fish oil in the alcohol of carbon numbers 1-18, (4) An alkali The hydroxide of alkali metal or alkaline earth metal, A bicarbonate or a carbonate, the alcoholate that has the hydrocarbon group of carbon numbers 1-18, aforementioned (1) - (3) characterized by being the amine which has the hydrocarbon group of carbon numbers 1-18, or ammonia -- either -- the manufacture approach of a publication, and (5) aforementioned (1) - (4) characterized by a hydrogenation catalyst being a copper system catalyst -- either -- it is related with the manufacture approach of a publication. Hereafter, this invention is explained.

[0006] As fats and oils used in this invention, these hardened oil is mentioned to animal-and-vegetable-oils fat, such as palm oil, palm oil, palm kernel oil, soybean oil, rapeseed oil, beef tallow, lard, and fish oil, and a list. Especially fish oil is not limited and the Orange RAFFI oil, sardine oil, the Sabah oil, etc. are mentioned here. Moreover, hardened oil processes and obtains the above-mentioned fats and oils by the well-known approach.

[0007] Moreover, what esterifies in alcohol the carboxylic acid obtained by well-known approaches, such as hydrolysis, by the well-known approach, and is obtained from the thing obtained as fatty acid ester used in this invention by carrying out the ester interchange of the above-mentioned fats and oils in alcohol by the well-known

approach or the above-mentioned fats and oils is mentioned.

[0008] As alcohol used for this ester interchange and esterification, 18 or less thing is used for a carbon number from a viewpoint of the rate of esterification, and the productive efficiency of higher alcohol. That is, the thing of 1-18 has a desirable carbon number, the thing of a carbon number of 1-4 is still more desirable, and the thing of a carbon number 1 is used especially preferably. Specifically, a methanol, ethanol, propanol, a butanol, a hexanol, an octanol, decanol, a dodecanol, OKUTA decanol, etc. are mentioned.

[0009] moreover, as a desirable example of the fatty acid ester obtained by doing in this way The methyl ester of palm oil fatty acid, ethyl ester, propyl ester, Butyl ester; The methyl ester of a palm oil fatty acid, ethyl ester, Propyl ester, butyl ester; The methyl ester of a palm-kernel-oil fatty acid, Ethyl ester, propyl ester, butyl ester; The methyl ester of a soybean-oil fatty acid, Ethyl ester, propyl ester, butyl ester; The methyl ester of a rapeseed oil fatty acid, Ethyl ester, propyl ester, butyl ester; The methyl ester of a beef tallow fatty acid, Ethyl ester, propyl ester, butyl ester; The methyl ester of a lard fatty acid, Ethyl ester, propyl ester, butyl ester; The methyl ester of the Orange RAFFI oil fatty acid, The methyl ester of an ethyl ester, propyl ester, and butyl ester; sardine oil fatty acid, ethyl ester, propyl ester, butyl ester; the methyl ester of the Sabah oil fatty acid, ethyl ester, propyl ester, butyl ester, etc. are mentioned. The mixture of the fatty acid ester of above some kinds is sufficient as these fatty acid ester, and an independent component is sufficient as it.

[0010] When using the fatty acid ester concerned independently, the following compounds are specifically mentioned. Namely, caprylic-acid methyl ester, capric-acid methyl ester, Lauric-acid methyl ester, myristic-acid methyl ester, palmitic-acid methyl ester, Stearin acid methyl ester, ethyl-caprylate ester, ethyl caprate ester, Lauric-acid ethyl ester, myristic-acid ethyl ester, palmitic-acid ethyl ester, Stearin acid ethyl ester, caprylic-acid propyl ester, capric-acid propyl ester, Lauric-acid propyl ester, myristic-acid propyl ester, palmitic-acid propyl ester, They are stearin acid propyl ester, caprylic-acid butyl ester, capric-acid butyl ester, lauric-acid butyl ester, myristic-acid butyl ester, palmitic-acid butyl ester, butyl stearate ester, etc.

[0011] Above-mentioned fats and oils or fatty acid ester is guided to the higher alcohol which corresponds by hydrogenation being carried out using a hydrogenation catalyst. Although it is not limited especially as a hydrogenation catalyst used here and a well-known thing is usually used, the hydrogenation catalyst which uses catalyst of copper system, for example, copper, and copper-chromite, copper-zinc, or copper-iron-aluminum as a principal component preferably is mentioned. moreover, the thing to which especially the gestalt is limited -- it is not -- the shape of powder and a tablet -- you may be which thing.

[0012] In this invention, desired effectiveness is acquired by making an alkali live together in the case of the hydrogenation of fats and oils or fatty acid ester. Here, as an alkali, the hydroxide of alkali metal or alkaline earth metal, a carbonate or a bicarbonate, the alcoholate that has the hydrocarbon group of carbon numbers 1-18, the amine which has the hydrocarbon group of carbon numbers 1-18, ammonia, etc. are mentioned.

[0013] As a hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, a lithium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, a calcium hydroxide, a magnesium hydroxide, a barium hydroxide, etc. are mentioned.

[0014] As a carbonate of alkali metal or an alkaline earth metal, a lithium carbonate, potassium carbonate, a sodium carbonate, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a barium carbonate, etc. are mentioned, and potassium bicarbonate, sodium bicarbonate, GCC acid calcium, GCC acid magnesium, etc. are mentioned as a bicarbonate.

[0015] In the alcoholate which has the hydrocarbon group of carbon numbers 1-18, as for a desirable hydrocarbon group, methyl, ethyl, propyl, hexyl, DESHIRU, and dodecyl are mentioned. Moreover, as a metallic element of an alcoholate, alkali metal or alkaline earth metal is used, and sodium, a potassium, calcium, and magnesium are desirable. As for the alcoholate which has the hydrocarbon group of carbon numbers 1-18, sodium methylate, sodium ethylate, sodium DODESHIRATO, a potassium methylate, and a calcium methylate are specifically mentioned.

[0016] As for a desirable hydrocarbon group, hexyl, DESHIRU, and dodecyl are mentioned in the amine which has the hydrocarbon group of carbon numbers 1-18. As for the amine which has the hydrocarbon group of carbon numbers 1-18, hexylamine, a dodecyl amine, monomethyl hexylamine, a monomethyl dodecyl amine, and a dimethyl dodecyl amine are specifically mentioned.

[0017] In the above-mentioned compound, the hydroxide of alkali metal, a carbonate, and a bicarbonate are desirable, and a sodium hydroxide or especially a potassium hydroxide is desirable.

[0018] The 0.1-1000 ppm of the 0.5-500 ppm of the amount of the alkali used are 1-200 ppm still more preferably preferably to fats and oils or fatty acid ester. If there is an inclination for effectiveness not to be enough demonstrated for the amount used under in this range and this range is exceeded, although generation of a by-product is controlled, it will have the inclination for the activity of a catalyst to fall, and, as a result, productivity will fall.

[0019] Especially the addition approach to the raw material of the alkali concerned etc. is not limited, to a raw material etc., you may add directly, and in consideration of the effect on operability and a hydrogenation reaction, is liquefied and may be added. It is liquefied and the same higher alcohol as the higher alcohol used as fats and oils which are water and a raw material, such as propanol, fatty acid ester, or a product etc. is usually mentioned to ethanol and propyl ester

as a medium, used in case it adds to a methanol and ethyl ester to the same alcohol as the alcoholic section of fatty acid ester, i.e., methyl ester. What is necessary is to make the above-mentioned medium dissolve or suspend an alkali, and just to add. It is more desirable when a reactor is supplied in any case, after fully mixing these with an agitator etc. Although the concentration in the inside of the medium of an alkali can be chosen as arbitration, in the case of the methanol solution of a sodium hydroxide, 5 - 10% of the weight of concentration is suitable, for example.

[0020] Hydrogenation of fats and oils or fatty acid ester can be carried out under existence of a hydrogenation catalyst with any reaction method of a liquid phase suspension floor or the fixed bed. In the case of a liquid phase suspension floor reaction, reaction temperature is performed at 180-300 degrees C, and 130-350 degrees C of 10-350kg/cm² of hydrogen pressure are preferably performed for 100-250kg/cm² and reaction time in 0.5 - 5 hours. The amount of the catalyst used is 0.5 - 10.0% of the weight of the range preferably 0.1 to 60% of the weight to the fats and oils or fatty acid ester which is a start raw material.

[0021] Moreover, when adopting a fixed-bed reaction method, the catalyst fabricated pertinent is used. reaction temperature -- 130-300 degrees C -- desirable -- 160-270 degrees C and reaction pressure -- 0.1-300kg/cm² -- desirable -- 20-250kg/cm² it is. Here, when productivity or reactivity is taken into consideration, the range of LHSV of 0.5-5 (m³ / m³) is desirable, although liquid space velocity (LHSV) is determined as arbitration according to a reaction condition.

[0022] Although it is not limited especially as a reactor used in this invention and a well-known thing is usually used, in the case of a liquid phase suspension floor reaction method, a gas-liquid-solid suspension floor etc. is mentioned, and when it is a fixed-bed reaction method, a trickle reaction floor (vapor-liquid concurrent fixed bed) etc. is mentioned, for example.

[0023] What is necessary is just to refine filtration of a catalyst, distillation, etc. further, in order to obtain the higher alcohol which corresponds from the resultant acquired as mentioned above. However, it sets to this invention, and since there are few by-products, only filtration of a catalyst is.

[0024]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain this invention, this invention is not limited to these examples etc. at all.

30 ppm of sinks and reactions were made to, perform the hydrogen pressure of 250kg/cm², the reaction temperature of 275 degrees C, and hydrogen by 5 L/min in 500ml autoclave in addition for 7 hours to ester, having used 3.75g and 10%KOH methanol solution as KOH for the copper-chromic-acid ghost catalyst (product made from the JGC chemistry) of marketing to example 1 palm-oil-fatty-acid methyl ester 150g. In addition, in this example, it reacted by the liquid phase suspension floor method.

[0025] The catalyst which cooled after reaction termination and a reactor, opened the autoclave, extracted reaction mixture, collected catalysts by pressure filtration, and were collected was again taught to the autoclave, and palm-oil-fatty-acid methyl ester 150g and 10%KOH methanol solution was reacted [as opposed to / as KOH of the 1st reaction and tales doses / ester] [30 ppm] by the same reaction condition as the 1st time. This actuation was performed a total of 4 times. Fats-and-oils analysis and gas-chromatograph analysis were performed about the resultant after filtering a catalyst. The result obtained by the table 1 is shown. Moreover, the higher alcohol which distills a resultant and corresponds, i.e., coconut alcohol, was obtained. In addition, with the methanol, palm-oil-fatty-acid methyl ester carried out the ester interchange of the palm oil, and obtained it, and the same thing was used for it also in subsequent examples etc.

[0026]

[A table 1]

実施例	添加 塩基性物質	塩基性物質 添加量 (PPM)	反応 回数	反応生成物の分析				
				鹸化価	高級アル コール (%)	ハイド カーボン (%)	ジアルキル エーテル (%)	アルキルアル キルエーテル (%)
実施例 1	10%KOH/メタノール	30	1回目	3.5	96.80	1.15	0.30	0.26
			4回目	3.5	97.40	0.64	0.29	0.18
実施例 2	10%KOH/メタノール	5	1回目	3.8	96.42	1.28	0.42	0.28
			4回目	3.8	96.96	0.89	0.35	0.20
実施例 3	10%KOH/メタノール	200	1回目	3.5	97.06	1.00	0.22	0.22
			4回目	3.7	97.42	0.58	0.20	0.20
実施例 4	10%NaOH/メタノール	30	1回目	3.5	96.74	1.20	0.29	0.27
			4回目	3.5	97.16	0.85	0.29	0.20
実施例 5	48%KOH水溶液	30	1回目	3.5	96.69	1.25	0.30	0.26
			4回目	3.5	97.28	0.76	0.28	0.20
実施例 6	5%KOH/ 脂肪酸メチルエステル	30	1回目	3.5	96.39	1.40	0.44	0.27
			4回目	4.0	96.25	1.29	0.41	0.25
実施例 7	5%KOH/ヤシアルコール	30	1回目	3.5	96.77	1.17	0.30	0.26
			4回目	3.5	97.50	0.68	0.28	0.20

[0027] As fats-and-oils analysis, it is JIS about the saponification value of the obtained product. It measured according to the approach of K0070. When a saponification value shows extent of a hydrogenation reaction and it reacts using the same raw material, it is shown that that the saponification value of a product is higher has more unreacted objects. In addition, in the following examples etc., the saponification value was measured similarly.

[0028] Moreover, the content of the by-product in the alcohol which generated by performing gas-chromatograph analysis, and a product (a hydrocarbon, dialkyl ether, alkyl methyl ether) was measured. % in a table is the peak area (a total peak area is made into 100%) of an analysis result. A Measuring condition is shown below. It is chromosorb as SE-30 (Shimadzu make) 30 % of the weight and support as a bulking agent. WAW-DMCS (Shimadzu make) and a FID detector (Shimadzu make) were used. In addition, in the following examples etc., gas-chromatograph analysis was measured similarly.

[0029] The same actuation as an example 1 was performed except having added 200 ppm (example 3) 5 ppm (example 2) to ester by setting an example 2 and 3 10%KOH methanol solution to KOH. The analysis result of a product is shown in a table 1.

[0030] The same actuation as an example 1 was performed except not adding example of comparison 1 alkali. The analysis result of a product is shown in a table 2.

[0031]

[A table 2]

比較例	添加 塩基性物質	塩基性物質 添加量 (PPM)	反応 回数	反応生成物の分析				
				鹸化価	高級アル コール (%)	ハイド カーボン (%)	ジアルキル エーテル (%)	アルキルアル キルエーテル (%)
比較例 1	なし	なし	1回目	4.2	96.06	1.29	0.38	0.28
			4回目	8.6	92.41	1.24	1.48	0.87
比較例 2	10%KOH/メタノール	0.05	1回目	4.0	96.03	1.30	0.35	0.27
			4回目	7.5	93.05	1.21	1.39	0.85
比較例 3	10%KOH/メタノール	2000	1回目	8.5	94.01	1.08	0.20	0.21
			4回目	45.2	69.10	0.55	0.15	0.17

[0032] The same actuation as an example 1 was performed except having added 2000 ppm (example 3 of a comparison) 0.05 ppm (example 2 of a comparison) to ester by setting the example 2 of a comparison, and 3 10%KOH methanol solution to KOH. The analysis result of a product is shown in a table 2.

[0033] Instead of 4 - 710% KOH methanol solution of examples, the same actuation as an example 1 was performed except having added 10%NaOH methanol solution (example 4), 48%KOH water solution (example 5), 5%KOH palm-oil-fatty-acid methyl ester suspension (example 6), and 30 ppm (example 7) of 5%KOH coconut alcoholic suspension. The analysis result of a product is shown in a table 1. In addition, coconut alcohol is alcohol obtained by the reduction reaction of palm-oil-fatty-acid methyl ester.

[0034] Instead of an example 8 - 11 palm-oil-fatty-acid methyl ester, the same actuation as an example 1 was performed except having used palm oil (example 8), palm oil fatty-acid methyl ester (example 9), palm-kernel-oil fatty-acid methyl ester (example 10), and beef tallow fatty-acid methyl ester (example 11). The analysis result of a product is shown in a table 3. In addition, palm oil used the thing of an example 1. Palm oil fatty-acid methyl ester, palm-kernel-oil fatty-acid methyl ester, and beef tallow fatty-acid methyl ester are obtained by the same approach as an example 1 using palm oil, palm kernel oil, and beef tallow, respectively.

[0035]

[A table 3]

実施例	添加 塩基性物質	塩基性物質 添加量 (PPM)	反応 回数	反応生成物の分析				
				鹼化価	高級アル コール (%)	ハロ カーボン (%)	ジアキ エーテル (%)	アルキルメ チ ルエーテル (%)
実施例 8	10%KOH/メタノール	30	1回目	3.6	96.91	1.25	0.29	0.00
			4回目	3.6	97.46	0.69	0.30	0.00
実施例 9	10%KOH/メタノール	30	1回目	3.2	96.79	1.22	0.31	0.23
			4回目	3.3	97.33	0.68	0.32	0.22
実施例 10	10%KOH/メタノール	30	1回目	3.5	96.76	1.19	0.26	0.29
			4回目	3.5	97.41	0.63	0.25	0.21
実施例 11	10%KOH/メタノール	30	1回目	3.3	96.71	1.30	0.30	0.24
			4回目	3.3	97.48	0.67	0.28	0.22

[0036] The following thing became clear from a table 1, a table 2, and a table 3. In examples 1-11, by having set for the examples 1-3 of a comparison to that the saponification value of the 1st time and the 4th product is hardly changing, and it, since the 4th thing was high, the gap was also found by that lowering of a catalyst life was suppressed by the approach of this invention. Moreover, also in which example, as for the amount of generation of by-products, such as a hydrocarbon, the upward tendency was seen about the examples 1 and 2 of a comparison to the downward tendency having been seen in the 4th time from the 1st time. It became clear that generation of various by-products was suppressed by the approach of this invention from this. Moreover, although the byproduction was stopped when the addition of an alkali exceeded the range of the approach of this invention, it was shown that a catalyst life falls remarkably (example 3 of a comparison).

[0037]

[Effect of the Invention] Without pretreating distillation etc., lowering of a catalyst life cannot be caused in the hydrogenation reaction of fats and oils or fatty acid ester, and byproductions, such as the dialkyl ether, alkyl methyl ether, and a hydrocarbon, can be stopped, and the hydrogenation reaction of the fats and oils concerned or fatty acid ester can be made to continue suitably for a long period of time according to this invention.

[Translation done.]